ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 AVRIL 1942.

PRÉSIDENCE DE M. Ernest ESCLANGON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel**, au nom du Comité Blondel, fait hommage à l'Académie d'une plaquette contenant diverses études sur l'œuvre de M. **André Blondel**.

MAGNÉTISME. — *Sur la séparation magnétique de substances diamagnétiques ou paramagnétiques.* Note de MM. **Aimé Cotton** et **Belling Tsaï**.

On utilise, comme on sait, le magnétisme pour trier dans un mélange des substances nettement attirables à l'aimant, mais on n'a pas, à notre connaissance, cherché à séparer de même les unes des autres des substances diamagnétiques ou très faiblement paramagnétiques. Les forces agissant sur ces substances sont en effet, en général, étant données les valeurs des coefficients d'aimantation χ (ou des susceptibilités en volume k), très petites si on les compare aux poids correspondants des échantillons. F. Ehrenhaft [1], d'une part, Brauenbeck [2], de l'autre, ont bien réussi à faire flotter dans l'air, à l'état d'équilibre stable, de petites particules diamagnétiques, mais n'ont obtenu cette *lévitation* que pour des particules microscopiques de bismuth [1], ou pour des fragments de l'ordre du millimètre de bismuth ou de carbone [2].

Nous avons pensé qu'on pouvait généraliser beaucoup les résultats obtenus par Ehrenhaft et Brauenbeck en plaçant les corps soumis à l'essai non plus dans l'air, mais dans un liquide fortement paramagnétique. Nous en avons rempli un récipient allongé (à double paroi formant enceinte vide d'air) que nous avons disposé verticalement dans le grand électroaimant de l'Académie des Sciences, dans la région située au-dessus de l'axe de révolution horizontal de l'instrument où le champ décroît nettement de bas en haut.

Si l'oxygène est à sa température d'ébullition sous la pression atmo-

---

(1) *Zeits. für Physik*, 40, 1926, p. 46.

(2) *Zeits. für Physik*, 112, 1939, pp. 547 et 764.

sphérique, voisine de 90°K., on peut admettre que sa densité d_l est voisine de 1,15, et sa susceptibilité en volume k_l de 276.10^{-6}. En réalité, il est bien préférable de refroidir un peu plus l'oxygène, ce qui se fait simplement en y immergeant un instant un tube auxiliaire où l'on a versé de l'azote liquide, dont le point d'ébullition est plus bas, tube qu'on retire aussitôt après l'avoir agité dans le liquide. On évite ainsi la production de nombreuses bulles et de mouvements parasites dans le liquide qui gêneraient l'observation; le changement de température ainsi produit est assez petit pour qu'on puisse conserver les valeurs admises pour d_l et k_l.

Si l'on considère alors dans le liquide, à un niveau z au-dessus de l'axe de l'électroaimant, un élément de volume du corps immergé dont la densité est d et la susceptibilité k, il tendra à s'élever si le demi-gradient de $\mathcal{H}^2$, c'est-à-dire l'expression $\mathcal{H}(\partial\mathcal{H}/\partial z)$, dépasse la valeur critique donnée par la relation

$$\mathcal{H}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial z}=\frac{d-d_l}{k_l-k}g. \tag{1}$$

Nous avons déterminé les valeurs de cette expression $\mathcal{H}(\partial\mathcal{H}/\partial z)$ pour l'électroaimant employé pour diverses valeurs du courant magnétisant. L'entrefer était de 15^{mm} et nous avions laissé les pièces polaires (pièces de révolution tronconiques, d'angle 120°, terminées par des facettes de 10^{mm} de diamètre) qui servaient en même temps à d'autres recherches. Les valeurs cherchées étaient ou bien obtenues directement en déterminant les forces verticales subies par une petite sphère de bismuth attachée dans l'air à une balance ou bien déduites de mesures du champ faites à diverses hauteurs z au-dessus de l'axe de l'électroaimant. Les courbes obtenues montrent que, lorsque z croît, l'expression $\mathcal{H}(\partial\mathcal{H}/\partial z)$, nulle dans la partie uniforme du champ, croît ensuite, atteint un maximum qui dépasse 29.10^6 CGS pour le courant de 400 A habituellement employé, et décroît finalement. On pouvait dès lors prévoir que, si l'on plaçait dans le liquide des substances très variées, on les verrait venir y occuper les niveaux pour lesquels la relation (1) est vérifiée et pour lesquels on peut prévoir que l'équilibre est stable dans le sens vertical. C'est bien ce que l'on constate avec des échantillons de ces diverses substances : on les voit s'élever rapidement vers ces niveaux et y revenir lorsqu'on les dérange. C'est seulement près des parois intérieures du vase que l'on peut voir, en constatant que les corps ainsi immergés ont une tendance à se déplacer horizontalement et à venir contre ces parois, que les conditions de la *lévitation* ne sont pas remplies en toute rigueur et que de faibles forces horizontales persistent.

Le tableau ci-contre donne (dans le cas du courant de 400 A) les hauteurs z (en cm) auxquelles s'élèvent diverses substances et les valeurs correspondantes $\mathcal{H}(\partial\mathcal{H}/\partial z)$ résultant des mesures. D'autre part le tableau donne les valeurs approximatives des densités (en négligeant la dilatation des solides) et

des susceptibilités des substances à la température de l'oxygène liquide. Les nombres figurant dans le tableau permettent alors de calculer, pour chaque corps, la valeur de $[(d-d_l)/(k_l-k)]g$ et de la comparer à la valeur correspondante de $\mathcal{H}(\partial\mathcal{H}/\partial z)$ du z mesuré : on trouve alors que l'accord est satisfaisant. Des mesures plus précises exigeraient des échantillons de petite dimension, des déterminations directes de la température etc.

On a séparé dans le tableau les substances diamagnétiques et paramagnétiques. On voit que les premières s'échelonnent dans l'ordre des densités : il ne faut pas être surpris que cela arrive souvent, étant données les valeurs des coefficients d'aimantation, et même des susceptibilités k correspondantes : au dénominateur, k étant négatif, sa valeur absolue s'ajoute dans chaque cas au terme constant beaucoup plus grand k_l. Pour les corps paramagnétiques la grandeur des coefficients d'aimantation et des susceptibilités joue un rôle bien plus important ; on comprend que l'expérience peut en effet fournir un procédé (applicable sans doute seulement dans des cas particuliers) pour séparer commodément des substances d'après les signes et les valeurs des coefficients. En tout cas elle fournit un moyen rapide de détermination de ces coefficients eux-mêmes avec les valeurs qu'ils ont à basse température. Elle s'applique à des corps à l'état de poudres dont les grains viennent se rassembler près des niveaux caractéristiques des substances employées.

			Oxygène liquide ([a]).		Solution $Mn(NO^3)^2 + 6H^2O$ ([b])	
Corps.	d.	$k.10^6$.	z (cm).	$\mathcal{H}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial z}.10^{-6}$.	z (cm).	$\mathcal{H}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial z}.10^{-6}$.
Bismuth	9,8	— 13,7	9	29	–	–
Antimoine	6,67	— 3,8	12,5	20	–	–
Sélénium	4,8	— 0,3	17	13,2	–	–
Barytine	4,5	–	18,5	12	–	–
Topaze	3,5	–	22	9,4	–	–
Fluorine	3,18	— 2	25,5	7,3	10	25
Spath	2,7	— 1	29,5	5,6	13,5	18
Quartz	2,65	— 1,2	30	5,4	14	17
Gypse	2,3	— 0,83	34	4,1	19	11,5
Graphite	2,25	— 8	38	3,8	21	10
Soufre	2,07	— 0,85	40	3,3	24	8
Anthracite	1,6	— 0,55	60	1,6	–	–
Plexiglass	–	–	70	–	–	–
Sulfure de carbone	1,26	— 0,8	–	–	—32,5	4,6
Permanganate de potassium	2,71	+ 5,35	29	5,7	–	–
Bichromate de potassium	2,70	+ 0,36	29,5	5,6	–	–
Sulfate de cuivre	2,27	+ 39,5	32	4,8	–	–
Alun de chrome	1,83	+ 77,5	40	3,4	–	–
Alun de fer et d'ammonium	1,72	+169	30,5	5,2	–	–
Sel de Mohr	1,86	+197	–	8,8	–	–

([a]) $d_l = 1,15$; $k_l = 276.10^{-6}$. ([b]) $d_l = 1,55$; $k_l = 62,5.10^{-6}$.

II. On peut remplacer, dans un assez grand nombre de cas, l'oxygène liquide par des solutions dans l'eau ou d'autres solvants, avec lesquelles on peut alors opérer à la température ambiante. Par exemple, avec une solution concentrée de nitrate de manganèse ([3]), nous avons observé la lévitation du bismuth, de l'antimoine, et pu constater, pour les corps qui ont donné les résultats indiqués dans les colonnes de droite du tableau, l'accord entre les valeurs calculées et observées des niveaux.

On trouve à la fin du tableau un résultat relatif au sulfure de carbone. Il flotte naturellement dans la solution, mais, si l'on met le tube qui la contient en dessous, cette fois, des pôles et si on y introduit avec une pipette, au-dessous de la surface libre, une goutte de sulfure, on voit qu'elle est refoulée vers le bas lorsqu'on excite l'électroaimant. Beaucoup de liquides organiques diamagnétiques ou moins paramagnétiques que le liquide ambiant plus dense se comporteraient de même, et la mesure des niveaux atteints renseignerait sur les valeurs de leurs susceptibilités.

III. Il y a une autre façon de généraliser ces expériences. Avec le grand électroaimant qui nous a servi, elles prennent une forme frappante, parce que les diverses substances peuvent être largement séparées les unes des autres. Mais ce n'est pas l'instrument qui convient le mieux dans tous les cas.

Qu'arriverait-il si l'on employait un électroaimant plus petit, K fois plus petit par exemple ? Si cet instrument pouvait être absolument semblable au grand et formé des mêmes matières, les champs produits seraient exactement les mêmes aux points qui se correspondraient homothétiquement, mais les valeurs de la dérivée $\partial\mathcal{H}/\partial z$ deviendraient K *fois plus grandes* et il en serait de même des forces s'exerçant sur un petit corps de volume donné. Lorsqu'un corps devient très petit, l'influence de l'agitation moléculaire devenant plus grande, les mouvements browniens viennent contrarier l'action des forces comme la pesanteur ou les forces magnétiques. Aussi, dans le cas de corps très petits, comme les micelles colloïdales (ou peut-être de grosses molécules elles-mêmes), ce sont des instruments très petits avec lesquels les forces magnétiques pourraient être *beaucoup* plus énergiques que la pesanteur, qui seraient susceptibles de rendre des services pour effectuer des séparations. Naturellement, il faudrait réduire aussi proportionnellement les intervalles à prévoir entre les substances isolées les unes des autres.

([3]) Cette solution n'est peut-être pas assez stable et n'est donc peut-être pas celle qui convient le mieux à de telles mesures : on pourrait toutefois faire dissoudre une masse de sel pesée à l'avance dans un volume donné d'eau et employer la solution peu après.

CATALYSE. — *Sur la condensation de l'acétylène en benzène.* Note de MM. Paul Pascal et Christian Coupard.

La réaction classique de condensation de l'acétylène en carbures aromatiques, due à Berthelot ([1]), avait été conduite par lui comme une simple réaction thermique en phase gazeuse pure. Elle avait fourni à son auteur une proportion notable de goudron contenant des carbures aromatiques, à la suite d'une cyclisation partiellement avortée et arrêtée au stade vinylique. Les rendements en benzène, en particulier, étaient limités. Meyer et ses collaborateurs ([2]), reprenant le travail de Berthelot sans autre modification qu'une dilution de l'acétylène dans des gaz présumés inertes, ont confirmé le caractère très complexe de la réaction homogène; leurs rendements en benzène, cette fois quantitativement déterminés, n'ont pas dépassé 20 % du gaz condensé ou 12 % du gaz total mis en jeu.

Plus tard, Moissan et Moureu ([3]), Sabatier et Senderens ([4]) cherchèrent à catalyser la réaction par l'action des métaux divisés. Mais le succès de cette tentative fut médiocre et inégal, à cause de la décomposition notable de l'acétylène en ses éléments, que Berthelot avait déjà observée sur le charbon de bois. Zelinsky ([5]), cependant, obtint de meilleurs résultats en réalisant la réaction hétérogène au contact de charbon de bois activé; mais ses rendements en benzène ne dépassaient pas ceux de Meyer, et il obtenait des quantités de produits très légers vinyliques et de produits anthracéniques.

Des résultats comparables sont dus à Fischer, Bangert et Pichler ([6]) avec l'emploi du charbon actif, du gel de silice, du graphite etc.; ils constatent que le dépôt initial de carbone donné, entre 600° et 700°, par la décomposition de l'acétylène, est la cause d'une amélioration notable de la catalyse de condensation.

L'un de nous avait déjà mis en évidence, par une analyse aux rayons X ([7]), le rôle important que joue la cristallisation de ce carbone et surtout l'orientation de ses plans cristallins par rapport au courant gazeux; la cristallisation et l'orientation s'étaient montrées influencées par les ajoutes métalliques et métalloïdiques contenues dans les aciers qui servaient à constituer les tubes de réaction. C'est en cherchant dans les carbures métalliques un catalyseur plus convenable que nous fûmes conduits à choisir le carbure d'aluminium comme agent de cyclisation presque exclusive de l'acétylène en benzène.

On peut utiliser pour la réaction, soit le carbure d'aluminium pur, en larges cristaux jaune d'or, obtenu par Moissan au four électrique, soit le carbure moins pur, blanchâtre, confusément cristallin, préparé par Matignon à température moins élevée et qui contient un excès d'aluminium; on peut encore former le carbure dans l'appareil, en petits cristaux jaunâtres, en y chauffant du graphite ou du charbon de cornue granulé, enrobé d'aluminium en poudre.

([1]) *Ann. de Chimie et Physique*, 3e série, **53**, 1858, p. 188; 4e série, **9**, 1866, p. 446.

([2]) *Ber. d. Chem. Ges.*, **45**, 1912, p. 1609; **46**, 1913, p. 3183; **47**, 1914, p. 2765; **51**, 1918, p. 1571; **53**, 1920, p. 1261.

([3]) *Comptes rendus*, **122**, 1896, p. 1240.

([4]) *Comptes rendus*, **130**, 1900, p. 250.

([5]) *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 882.

([6]) *Brennstoffchemie*, **10**, 1929, p. 279.

([7]) En collaboration avec M. Gross.

Le tube contenant le catalyseur est chauffé extérieurement par une résistance électrique. Le mieux est de le constituer en le forant dans un bloc cylindrique de charbon de cornue. On pourra prendre encore un bloc de graphite artificiel ; mais il faut proscrire pour sa construction le fer ou les aciers ordinaires, le cuivre, la porcelaine, la silice fondue, à moins de les garnir intérieurement de charbon de cornue.

De tous les remplissages, celui qui nous a donné les meilleurs résultats est constitué par des grains de 6 à 8^{mm} de diamètre moyen, bien calibrés, formant un mélange de charbon de cornue et de carbure d'aluminium de Matignon. La proportion volumétrique du charbon de cornue doit être de un quart à un tiers à l'arrivée du gaz, pour décroître éventuellement jusqu'à zéro en queue d'appareil. Il est utile de ménager à l'arrivée un espace, vide de tout catalyseur, servant de zone de préchauffage, afin de réduire la décomposition de l'acétylène avec formation d'un dépôt de charbon qui finirait par agglomérer et colmater la masse de contact. Le tube peut être utilisé dans la position horizontale ou verticale ; l'opération réussit mieux dans cette dernière position, le gaz circulant de bas en haut.

La substitution d'un charbon très poreux, dit activé, au charbon compact de cornue permet un passage plus rapide des gaz, mais il accentue le charbonnage, retarde ainsi le départ de la réaction et exige une température de régime plus élevée.

La température optima est voisine de 700-725°, bien qu'on obtienne encore une cyclisation appréciable aux extrémités de la gamme de température 600°-775°. La température de rendement maximum en aromatiques coïncide d'ailleurs avec celle qui a été considérée par l'un de nous comme la température critique de cyclisation aromatique pour un grand nombre de substances : alcools, aldéhydes, esters, corps gras. Le caractère fortement exothermique de la réaction

$$3C^2H^2 \rightarrow C^6H^6 + 164.100 \text{ calories}$$

a pour conséquence qu'une fois celle-ci amorcée, on doit réduire considérablement l'intensité du courant de chauffage initial.

La durée de contact avec le catalyseur variant de 30 à 100 secondes, à 700-725°, on obtient un rendement en produits condensables qui va de 80 à 95 % du poids de l'acétylène mis en jeu, sans qu'on trouve jamais de produits vinyliques en quantité appréciable (moins de 2 %).

Le liquide obtenu est à peine teinté en jaune clair, et c'est une caractéristique du procédé ; son fractionnement permet d'en séparer un petit nombre seulement de carbures très purs, dont les proportions varient faiblement d'une expérience à l'autre. Par exemple, dans les conditions optima de marche, on trouve :

	%	
Benzène	50 à	60
Toluène, éthylbenzène, xylène, styrolène	10	15
Naphtalène	10	15
Diphényle	5	10
Huiles anthracéniques	5	10

Le rendement en benzène est au moins triple de celui de nos devanciers.

Il n'est pas nécessaire de sécher spécialement les gaz, mais un excès d'humidité pousse aux produits lourds non aromatiques, comme d'ailleurs un excès d'hydrogène.

Si l'on tient compte du fait que le diphényle est un produit de pyrogénation du benzène, on voit que la réaction primaire hétérogène de l'acétylène, au contact du carbure d'aluminium, ne fournit guère que du benzène, auquel s'ajoutent les produits de sa condensation avec l'acétylène, ou de sa pyrogénation :

$$2\,C^6H^6 \rightarrow C^6H^5{-}C^6H^5 + H^2 \quad \text{(diphényle)},$$
$$C^6H^6 + C^2H^2 \rightarrow C^6H^5{-}CH{=}CH^2 \quad \text{(styrolène)},$$
$$C^6H^6 + C^2H^2 + H^2 \rightarrow C^6H^5CH^2CH^3 \quad \text{(éthylbenzène)},$$
$$C^6H^6 + 2\,C^2H^2 \rightarrow C^{10}H^8 + H^2 \quad \text{(naphtalène)}.$$

Indiquons enfin qu'on peut modifier l'orientation de la catalyse hétérogène de façon à pousser au contraire à la production de composés vinyliques ou anthracéniques.

M. **Emmanuel de Margerie** fait hommage à l'Académie d'une *Note bibliographique sur la collection des Meddelelser om Grönland* et de *Comptes rendus de quelques ouvrages présentés en* 1940 *à la Section de Géographie du Comité des Travaux historiques et scientifiques*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° G.-A. Boutry. *Introduction à l'art de la mesure* (présenté par M. Aimé Cotton).

2° Max Serruys. *Étude du coefficient polytropique de détente dans un moteur à explosion* (présenté par M. Léon Guillet).

M. **André Courtier** prie l'Académie de le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Géographie et Navigation par le décès de M. *E. Fichot*.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la mesure de la tension superficielle des liquides par la méthode de vibration des jets.* Note de M. **Guy Littaye**, présentée par M. Henri Villat.

Dans les mesures de tension superficielle, on peut utiliser la surface libre du liquide sitôt après sa formation : on détermine ainsi la *tension dynamique* du liquide; on peut au contraire attendre un certain temps : on mesure alors la *tension statique*.

La méthode de détermination de la tension dynamique qui a fait l'objet de l'étude la plus complète est la méthode de vibration des jets, dont le principe a été indiqué pour la première fois par lord Rayleigh ([1]). Supposons que, par suite de la dissymétrie de l'orifice, l'équation polaire d'une section droite d'un jet horizontal soit $r = a + b\cos 2\varphi$. L'équation polaire d'une section droite située à la distance x de la précédente est alors

$$r = a + b\cos 2\pi\frac{x}{\lambda}\cos 2\varphi;$$

λ représente la longueur d'onde. Le calcul de lord Rayleigh, complété par N. Bohr ([2]), donne pour expression de la tension superficielle du liquide

$$\text{(1)} \qquad T = \frac{\rho a^3\lambda^2}{6v^2}\left[1 - \frac{5}{3}\left(\frac{\pi a}{\lambda}\right)^2\right]\left[1 + \frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right];$$

ρ désigne la masse spécifique du liquide et v la vitesse du jet. Le phénomène précédent permet de déterminer la tension superficielle du liquide très peu de temps après la formation de la surface libre. Cette méthode nécessite la mesure de ρ, λ, b, a et v. Les deux dernières grandeurs sont liées à M, débit en masse du jet, par la relation $M = \pi\rho a^2 v$; on remplace la détermination d'une d'entre elles par la mesure du débit. La mesure de ρ ne présentant aucune difficulté, il reste à effectuer la détermination, toujours délicate, de λ, b et v ou a.

La méthode la plus précise pour déterminer la longueur d'onde est celle de H. Stocker ([3]). Celui-ci éclairait le jet par un faisceau lumineux parallèle et horizontal; le grand axe de la section droite de la veine liquide était alternativement vertical et horizontal. Chaque onde était traversée par un faisceau lumineux qui venait former, sur une plaque photographique, un trait lumineux normal au jet. Par suite de l'amortissement de la vibration, les traits correspondant aux diverses ondes n'étaient pas situés à la même distance de la veine liquide; la plaque photographique devait donc être inclinée sur le plan de celle-ci. Stocker mesurait la distance qui séparait les traits sur la plaque pho-

([1]) *Proc. Roy. Soc. London*, 29, 1879, p. 71; 47, 1890, p. 281.
([2]) *Phil. Trans. Roy. Soc. London,* A, 209, 1909, p. 281.
([3]) *Zeits. Phys. Chem.*, 94, 1920, p. 149.

tographique et l'angle que formait celle-ci avec le plan du jet; des résultats obtenus, il déduisait la valeur de la longueur d'onde, Stocker utilisait une vibration du jet d'amplitude relative $b:a$ notable.

Nous avons cherché à améliorer la méthode précédente. L'étude analytique du phénomène nous a montré que le faisceau lumineux qui a traversé une onde venait former une caustique dont le point de rebroussement se trouvait à la distance

$$f = \frac{1}{2(n-1)a}\left(\frac{\lambda}{a\pi}\right)b, \tag{2}$$

n représentant l'indice de réfraction du liquide. Ce point de rebroussement correspond au trait lumineux observé par Stocker. Lorsque la plaque photographique coupe la caustique ailleurs qu'au point de rebroussement, le trait lumineux est remplacé par une bande lumineuse à bords nets qui permet des pointés aussi précis. Ceci nous permet de placer la surface sensible parallèlement au jet. La valeur de b peut se déduire facilement de la distance l qui sépare la surface sensible du jet et, le cas échéant, de la largeur de la bande lumineuse. Pour rendre négligeable le terme $(37/24)(b/a)^2$, correction d'amplitude finie de la vibration, nous utilisons un orifice presque circulaire et nous plaçons la surface sensible à une distance relativement grande du jet. Les traits lumineux s'étendent alors, latéralement, à une grande distance de la veine liquide. Normaux au jet, ils permettent de déterminer le rayon de courbure de celui-ci et, par suite, sa vitesse $v = \sqrt{Rg}$, g représentant l'intensité de la pesanteur. Une simple détermination du débit M nous donne alors la valeur de a. On voit que toutes les déterminations, à l'exception de celle de M, se réduisent alors à des mesures aisées de longueur, effectuées sur une photographie unique.

Voici les résultats d'une de nos expériences, relative à l'eau, à la température de 5° C. :

R. $70{,}_5$ cm; v, 279 cm : s; M, 2,01 g : s; a, $0{,}047_9$ cm; l, 54,6 cm.

Longueur des ondes successives :

$0{,}79_8$ cm $0{,}81_6$ $0{,}82_6$ $0{,}84_6$ $0{,}83_4$ $0{,}84_6$ $0{,}84_4$ $0{,}84_8$ $0{,}85_2$ $0{,}83_4$

En adoptant pour λ la valeur limite $0{,}84_4$ cm, on voit que l'amplitude relative de la vibration se réduit à 0,01. La correction d'amplitude finie est donc négligeable. On obtient ainsi, pour valeur de la tension superficielle de l'eau à 5° C., $75{,}_1$ dyne : cm.

On remarquera ici que la longueur d'onde augmente et tend vers une valeur limite à mesure qu'on s'éloigne de l'orifice. Bohr avait déjà signalé ce phénomène; Stocker, par contre, ne l'avait pas observé. Ceci tient, sans doute, à ce que ce dernier auteur utilisait une vibration d'amplitude notable, qui augmentait la valeur de λ comme le montre la relation (1). La diminution

de l'amplitude tendait à diminuer la longueur d'onde à mesure que le jet progressait; dans l'exemple donné par Stocker il y avait, par une heureuse coïncidence, compensation exacte entre l'effet précédent de l'augmentation de λ mise en évidence dans les expériences de Bohr et de nous-mêmes.

Nous continuons à étudier cette variation de la longueur d'onde qui se produit lorsqu'on s'éloigne de l'orifice le long du jet.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur une méthode de détermination des distances d'étoiles doubles inférieures au pouvoir séparateur.* Note ([1]) de M. **Gérard Oriano de Vaucouleurs**, présentée par M. Aimé Cotton.

Quand la distance ρ des composantes d'une étoile double (magnitudes m, $m+\Delta m$) devient inférieure au pouvoir séparateur ε, les mesures au micromètre à fils sont impossibles. On considère généralement que, dans ce cas, cette distance ne peut être convenablement mesurée qu'avec un instrument beaucoup plus grand ou par la méthode interférentielle; mais les très grands instruments sont rares et les installations interférométriques exceptionnelles, en sorte que les mesures en dessous de $0'',3$ sont très clairsemées et souvent médiocres, d'où de graves lacunes dans les orbites.

Or la connaissance des isophotes de l'image de diffraction d'une étoile double non résolue permettrait évidemment, par comparaison avec les courbes théoriques, la détermination de la distance inconnue ρ. Le tracé expérimental exact des isophotes d'une image de diffraction stellaire n'est pas encore possible; néanmoins ce principe peut être utilisé dès maintenant (il y a même un siècle qu'il peut l'être) grâce au fait que, dans toute la région moyenne du solide de diffraction résultant (la seule à considérer en pratique), les isophotes de l'image sont des courbes régulières, sans point d'inflexion dans le domaine envisagé ($\rho < 0,75\varepsilon$ environ) et à très peu près homothétiques par rapport au sommet du solide. Elles sont même assimilables à des ellipses pour $\Delta m = 0$ et n'en diffèrent pas trop pour $\Delta m \neq 0$.

En conséquence, dans un domaine étendu, la forme des isophotes est très suffisamment caractérisée par le rapport R de leur petit axe à leur grand axe, ou l'aplatissement $\alpha = 1 - R$ de l'ellipse correspondante, pratiquement indépendant de l'isophote considérée et simplement fonction de ρ/ε et de Δm; en particulier on constate que, dans tout le domaine utile, α est proportionnel à ρ^2/ε^2 pour $\Delta m = 0$; il est naturellement inférieur si $\Delta m \neq 0$.

Si l'on fait visuellement l'observation télescopique des objets aussi petits que les taches de diffraction stellaire, il y a lieu d'examiner l'influence des propriétés physiologiques de l'œil : elles jouent heureusement dans un sens favorable en

---

([1]) Séance du 8 avril 1942.

augmentant α (l'image apparente est plus allongée que les isophotes) et en atténuant la dissymétrie de l'image lorsque les composantes sont inégales, tendant ainsi à compenser l'influence de Δm.

Finalement, compte tenu de cette influence et en première approximation, l'emploi de la formule semi-empirique très simple

$$\rho = \varepsilon\sqrt{\alpha}(1+\eta)$$

où $\varepsilon = 1{,}22\,\lambda/D$ (λ = longueur d'onde effective, D = ouverture de la lunette) donne la distance ρ en fonction de l'aplatissement α de l'image de diffraction quasi elliptique de l'étoile double non résolue, lorsque Δm est inférieur à 1,5 environ, avec une erreur systématique η qui ne dépasse guère à priori 0,1 en valeur absolue et pourrait être aisément corrigée par étalonnage.

La détermination de α, c'est-à-dire de R, serait difficile à faire avec un micromètre, même en le montant dans un microscope pour réduire les fils ([2]), et elle ne serait pas pour autant exempte d'erreurs systématiques importantes ([3]); aussi est-il plus commode et expéditif d'évaluer R par simple estimation, ce qui, pour des observations délicates de ce genre, vaut bien les meilleures mesures au micromètre à fils.

L'expérience a montré que, dans ces conditions, l'erreur sur α est facilement réduite à $\pm 0{,}02$ environ avec une demi-douzaine de mesures; il en résulte que les erreurs accidentelles sur ρ restent comprises entre 2 % et 10 % (limite acceptable en cette matière, surtout pour les faibles distances considérées) lorsque ρ est compris entre $0{,}7\varepsilon$ et $0{,}3\varepsilon$; elles dépassent 25 % si $\rho < 0{,}2\varepsilon$.

L'observation exige un éclat convenable des étoiles, c'est-à-dire voisin de $m_0 = 6$ à 7 pour $D = 179^{mm}$ ([4]), qui est toujours facile à réaliser (avec un coin absorbant) si $m < m_0$. Enfin, il faut évidemment que l'agitation atmosphérique permette, au moins par instants, de distinguer assez nettement le faux disque, c'est-à-dire que la turbulence t ([5]) reste inférieure à ε; cette condition est presque toujours réalisée en plaine par des ouvertures de moins d'une trentaine de centimètres et, sous un ciel favorable, le serait encore assez souvent pour les réfracteurs existants ([6]).

([2]) L. Roy, *Ann. Obs. Toulouse*, **11**, 1934, p. 41-50.

([3]) Par exemple, M. L. Roy (*loc. cit.*, p. 54) a trouvé dans ses mesures de diamètres apparents des faux disques stellaires des erreurs systématiques voisines de 30 %; de telles erreurs avaient été déjà remarquées et étudiées par H. Pickering (*Harvard Annals*, **32**, 1900, p. 2) et par le Rev. T. E. ER. Phillips (*J. Brit. Astr. Ass.*, **29**, 1919, pp. 220-222).

([4]) M. Duruy, *Bull. Soc. Astr.*, **51**, 1937, pp. 381-384.

([5]) Définie et mesurée comme l'a indiquée M. Danjon; voir par exemple Danjon et Couder, *Lunettes et télescopes*, Paris, 1935, Chap. V.

([6]) En haute Provence par exemple où, d'après M. Danjon, on observe souvent des turbulences de moins de 0″,1 (*loc. cit.*, p. 94).

En résumé, dans le domaine défini par les conditions

$$m < 5\log D - 4,5 \quad \text{(D en millimètres)} \quad \Delta m < 1,5, \quad t < \varepsilon, \quad 0,3\varepsilon < \rho < 0,7\varepsilon,$$

très voisin de celui qui convient à la méthode interférentielle, avec laquelle elle supporte la comparaison, la méthode actuelle permet de déterminer avec une simple lunette de 0m,20 seulement ($\varepsilon = 0''70$) des distances de 0''5 à 0''2 avec une précision de 2 % à 10 % (soit de ± 0''01 à ± 0''02). Il ne semble pas que les plus grands instruments existants puissent faire mieux avec le micromètre à fils.

Les valeurs correspondantes pour la lunette de Yerkes seraient

$$0''10 \pm 0''002 \quad \text{et} \quad 0''04 \pm 0''004.$$

Exemple. — *Application à* γ2 And = 0Σ 38. — La méthode précédente, appliquée à cette étoile avec le réfracteur de 0m,20, diaphragmé ou non, de l'Observatoire Peridier, au Houga (Gers), a donné les résultats suivants :

D.	ε.	α.	$\varepsilon\sqrt{\alpha}$.	Mesures.
mm	"			
80	1,78	0,016 ± 0,007 (e. m.)	$0'',22_5 \pm 0'',04_5$	(6)
140	1,02	0,133 ± 0,020 »	$0,37 \pm 0,03$	(7)
200	0,71	0,237 ± 0,010 »	$0,34_5 \pm 0,01$	(8)

Moyenne (1941, 69), $\rho = (0'',33 \pm 0'',01)(1 + \eta)$ (7), avec $|\eta| < 0,1$. Le résidu O — C = + 0'',05 (1941, 69), par rapport à une orbite datant de 1937 (7), est tout à fait comparable à ceux que présentent par rapport à la même orbite les mesures récentes de M. P. Baize (8), soit + 0'',04 (1939, 14) et + 0'',06 (1940, 50).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres Raman et structure des complexes cétoniques de l'antipyrine et de la carvone*. Note de M. **Félix-Jean Taboury**, présentée par M. Aimé Cotton.

Certaines molécules à fonction cétonique fournissent, avec un grand nombre de substances et par simple addition, des complexes cristallisés. L'étude de ces complexes est délicate, car ils sont fortement dissociés en leurs constituants ou en de nouveaux groupements du moment même où ils passent à l'état liquide ou en solution. L'analyse thermique (1), (2) et l'analyse thermochimique (2) seules ont permis jusqu'ici l'étude de leurs complexes organiques. Les spectres Raman de ces poudres cristallines nous ont permis d'en préciser la structure et

(7) Wooley et Symms, *Mon. Not.*, 97, 1937, p. 444.
(8) P. Baize, *J. Obs.*, 24, 1941, p. 130.

(1) Paulin, *Thèse doct. Pharmacie*, Paris, 1925.
(2) Tschelinzeff et Kusnezow, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 256.

de localiser dans la fonction cétonique le point de liaison des molécules constituant le complexe, et de confirmer ainsi une hypothèse déjà émise par certains auteurs ([2]), ([8]).

Les complexes étudiés sont ceux de l'*antipyrine* et de la *carvone*. Leur préparation est particulièrement simple par dissolution des constituants et évaporation. Aux cristaux ainsi obtenus, nous avons appliqué la méthode des filtres complémentaires d'Ananthakrishnan ([3]), la seule qui puisse donner des résultats dans un cas de cette nature, car la préparation de gros échantillons transparents ne pouvait être envisagée. Nous avons utilisé successivement la raie 4046 Å du mercure avec le couple de filtres d'Ananthakrishnan [*entrée*, iode, tétrachlorure de carbone; *sortie*, nitrite de sodium), et la raie 4358 Å avec un couple de filtres que nous avons spécialement préparé (*entrée*, nitrite de sodium, éosine; *sortie*, paranitrophénol) ([4]).

Le choix de l'*antipyrine* repose, d'une part, sur le grand nombre de complexes bien connus que fournit cette substance avec des molécules minérales et organiques ([1]), ([5]) et, d'autre part, sur l'intensité de son spectre Raman. La structure de l'antipyrine est, par contre, relativement compliquée avec ses deux atomes d'azote auxquels on a quelquefois attribué l'origine de la formation des complexes ([1]).

Nous avons tout d'abord étudié le spectre de l'antipyrine d'une manière aussi détaillée que possible, puis celui de l'un de ses complexes obtenu avec l'hydrate de chloral, contenant 1^{mol} d'hydrate pour 1^{mol} d'antipyrine. (Un autre, contenant 2^{mol} d'hydrate pour 1^{mol} d'antipyrine, n'a pu être obtenu cristallisé dans de bonnes conditions.) La préparation s'effectue par simple évaporation d'une solution alcoolique des deux substances prises en proportions convenables; la cristallisation lente fournit des cristaux que l'on doit séparer du liquide visqueux qui les imprègne par une centrifugation sur une pile de papier filtre. On arrive de la sorte à les essorer complètement sans leur faire perdre leur transparence. Nous avons ainsi obtenu les spectres suivants :

Antipyrine, solide. — 306 (1), 589 (3), 611 (1), 621 (1), 640 (1), 704 (1), 730 (1), 740 (2), 793 (1), 854 (3), 923 (1), 991 (2), 1009 (5), 1029 (2), 1058 (3) 1085 (2), 1092 (0,5), 1106 (2), 1128 (0,5), 1143 (1), 1158 (0,5), 1176 (0,5), 1192 (1), 1235 (3), 1272 (2), 1296 (1), 1310 (4), 1328 (8), 1382 (3), 1404 (3), 1423 (2), 1452 (1), 1493 (1), 1532 (1), 1581 (1), 1593 (10), 1658 (10), 2915 (2), 2934 (4), 2971 (1), 3001 (3), 3023 (1), 3043 (0,5), 3078 (7), 3095 (4).

Antipyrine (1^{mol}), *hydrate de chloral* (1^{mol}), *solide.* — 415 (8), 454 (8), 487 (8), 708 (5), 1003 (8), 1189 (5), 1365 (5), 1549 (8), 1586 (8), 1608 (8), 1622 (3), 2921 (7), 2965 (3), 3015 (3), 3028 (1), 3064 (8), 3139 (1).

On remarquera dans ces spectres les raies situées dans la région 1500-

---

([3]) *Current Science*, 5, 1936, p. 131.

([4]) F.-J. Taboury, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1394.

([5]) P. Souchay, *Bull. Soc. Chim.*, 7, 1940, pp. 797 à 894.

1700 cm^{-1}. Les unes, de 1500 à 1600 cm^{-1} environ, sont atribuables à des doubles liaisons carbonées; les autres, de 1600 à 1700 cm^{-1}, le sont à la double liaison carbone-oxygène de la fonction cétonique : c'est le cas de la raie 1658 cm^{-1} de l'antipyrine. Or, dans le complexe, cette raie est profondément modifiée. Il semble donc que ce groupement fonctionnel soit altéré dans la combinaison, sans d'ailleurs que la double liaison soit détruite, puisque la raie est seulement déplacée et très réduite dans son intensité. Le mode de liaison des deux molécules dans le complexe semble donc mettre en jeu la fonction cétonique et non pas les atomes d'azote, hypothèse qui ne rendait d'ailleurs pas compte de tous les complexes connus dans chaque cas ([1]).

La *carvone* possède une structure plus simple; elle ne contient pas d'atome d'azote, et fournit cependant un dérivé d'addition cristallisé avec l'hydrogène sulfuré ([6]). Nous en avons obtenu les spectres suivants :

Carvone. — 306(2), 325(2), 388(2), 491(2), 517(1), 577(1), 628(2), 682(2), 705(1), 1024(1), 1061(3), 1110(3), 1157(2), 1324(1), 1368(5), 1408(1), 1441(6), 1645(10), 1676(10).

Carvone (1^{mol}), *hydrogène sulfuré* (1^{mol}), *solide.* — 1146(1), 1398(1), 1433(2), 1647(10), 1705(8), 2862(1), 2891(1), 2927(10), 2982(8), 3093(3).

La raie 1676 de la carvone est attribuable à la fonction cétone, alors que la raie 1645 correspond aux doubles liaisons de la molécule. Cette raie cétonique est fortement modifiée dans le complexe, comme plus haut dans le cas de l'antipyrine; tandis que la fréquence des doubles liaisons carbonées reste inaltérée. Ainsi ce cas plus simple montre que non seulement des atomes d'azote ne sont pas nécessaires à la formation des complexes, mais que les doubles liaisons carbonées n'interviennent pas davantage.

Avec la raie 4046 Å du mercure, la région intéressante des spectres est encombrée de raies parasites du mercure, ce qui explique pourquoi nous avons été obligé de mettre au point un couple de filtres pour la raie 4358 Å avec laquelle la région intéressante est totalement exempte de raies fortes du mercure.

Les différentes molécules associées à l'antipyrine et à la carvone ne fournissent pas de raies dans la région spécialement étudiée.

En conclusion, la fonction cétone semble entrer en jeu dans la formation des complexes d'addition que donnent la carvone et l'antipyrine. La double liaison carbone-oxygène paraissant subsister, on doit faire appel à l'apparition de nouvelles valences à l'oxygène ([2]).

Des cas analogues sont connus. Les uns, non encore étudiés spectrographiquement, sont d'une part ceux que donne l'acétone ordinaire avec les hydracides halogénés et qui ne sont stables qu'aux très basses températures ([7]), et

---

([6]) VARRENTRAPP, *Handwort. d. Chem.*, de Liebig, Poggendorff et Wöhler, 4, p. 686.

([7]) ARCHIBALD MC INTOSH, *J. Chem. Soc.*, 85, 1904, pp. 919 à 930.

d'autre part les complexes que donnent de nombreuses cétones. Les autres sont les complexes molybdo-maliques, ils n'ont encore été étudiés qu'en solution (⁸). Chez ces derniers d'ailleurs, c'est le groupe carbone-oxygène d'une fonction acide organique qui semble entrer en jeu, la raie correspondante étant déjà altérée en solution.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tensions de vapeur des gels de nitrocellulose à l'acétone.* Note de M. **Édouard Calvet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'étude, au microcalorimètre à compensation par effets Peltier et Joule de A. Tian, de la fixation d'acétone sur les nitrocelluloses m'a déjà conduit à envisager l'existence d'un complexe de solvatation dont la composition correspond à 6^{mol} d'acétone par chaînon C^6 de nitrocellulose [1]. Il était intéressant de retrouver ce résultat par d'autres méthodes physicochimiques. Dans cette intention, j'ai repris les expériences de MM. Desmaroux, Mathieu et Mlle Th. Petitpas [2] et étudié les tensions de vapeur des gels de nitrocellulose à l'acétone plus particulièrement au voisinage de la composition 6/1, c'est-à-dire pour celle qui correspond à 6^{mol} d'acétone par chaînon C^6.

J'ai opéré à la température de 16°,3. Dans des tubes barométriques on avait mis en présence 100^{mg} de nitroramie et un poids connu d'acétone. Le niveau du mercure dans chaque baromètre était comparé, après deux mois d'absorption, avec celui d'un baromètre témoin et d'un baromètre contenant de la vapeur d'acétone saturée. On a ainsi H, tension de vapeur de l'acétone dans chaque tube contenant de la nitroramie; H_0, tension de l'acétone pure; l'activité de l'acétone dans les gels est ainsi H/H_0. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-contre. La courbe *concentration-activité* montre un brusque changement de pente pour la concentration 0,85 (6^{mol} d'acétone par chaînon C^6). Cela signifie que, pour les concentrations inférieures en acétone, on aurait affaire à un complexe de solvatation dont la tension de vapeur est relativement faible. Pour les concentrations supérieures il y aurait excès d'acétone : la tension de vapeur augmente brusquement; on a affaire à un mélange d'acétone et de complexe nitrocellulose-acétonique.

La courbe *concentration-activité* tracée par MM. Desmaroux, Mathieu et Mlle Petitpas est relative à la température de 40°. J'ai tracé la même courbe d'absorption à 16°,3. La comparaison de ces deux courbes permet, grâce à la formule de Clapeyron, de calculer les résultats des mesures calorimétriques. Au début de l'absorption, on trouve ainsi 97 cal/g d'acétone absorbé. Pour

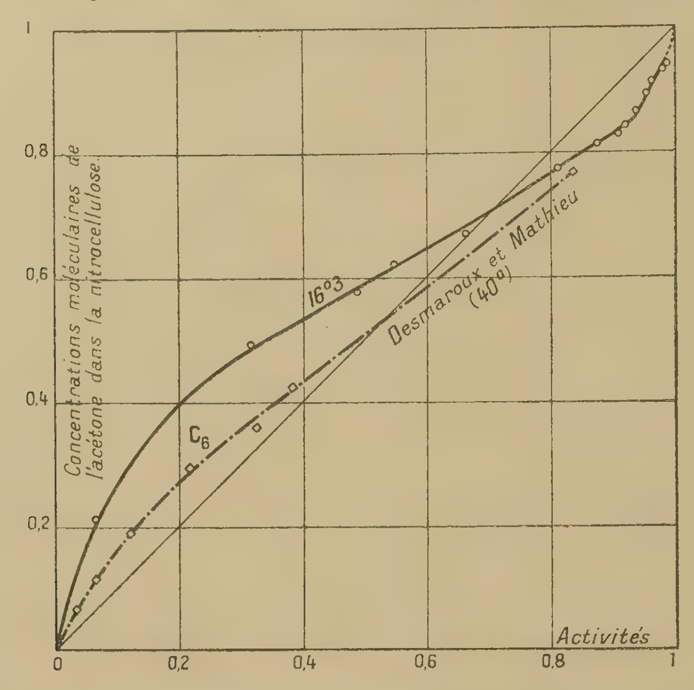
---

(⁸) Mlle Théodoresco, *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 169.

(¹) E. Calvet, *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 126.

(²) *J. Chim. Phys.*, **37**, 1940, pp. 6-18.

une absorption de 0,4, on calcule 69,5 cal (mesuré 70,5 cal). Pour les concentrations supérieures à 0,5 la concordance n'est plus aussi bonne. Les valeurs trouvées pour Q, à partir de la formule de Clapeyron, diminuent rapidement et



sont plus faibles que celles qui sont mesurées. Il est cependant intéressant de constater que les courbes *concentration-activité*, tracées à 40° et à 16°,3, se rencontrent au voisinage de la concentration 0,85 (6^{mol} d'acétone par chaînon C^6). Pour ce point le calcul donnerait $Q = 0$, ce qui est bien le résultat expérimental trouvé. En effet la concentration 0,85 est très voisine du maximum de la chaleur totale dégagée, et pour ce maximum l'effet thermique dû à l'adsorption est nul.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Détermination de la densité des virus et des protéines par ultracentrifugation comparée au moyen de l'eau lourde.* Note (1) de MM. **Pierre Lépine, Jean C. Levaditi** et **Joseph Giuntini**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La connaissance de la densité des particules (protéines ou virus) est indispensable à l'application des formules tirées de la loi de Stokes, qui permettent d'en calculer la taille par ultracentrifugation.

Hors le cas exceptionnel des virus qui ont pu être purifiés (viroses végétales, papillome de Shope) et ultracentrifugés dans des conditions comparables à celles des protéines les mieux connues (hémocyanine, ovalbumine), les virus pathogènes et certaines protéines biologiques n'ont été jusqu'ici obtenus qu'à l'état de suspensions très hétérogènes : leur

(1) Séance du 20 avril 1942.

densité n'a pu être directement déterminée. La vitesse de sédimentation variant comme la différence de densité entre les particules considérées et le milieu dans lequel elles sont suspendues, on centrifuge ordinairement les produits étudiés dans des solutions (saccharose, glycérine, urée) dont on augmente la concentration jusqu'à ce qu'il n'y ait plus sédimentation. Cette méthode a le grave inconvénient de placer virus et protéines dans des conditions très anormales, où la concentration moléculaire et ionique élevée du milieu ambiant n'est pas sans réagir sur leur état d'hydratation ou leur structure. D'où les divergences dans les résultats obtenus par différents auteurs, et l'incertitude actuelle qui règne au sujet de la valeur de la densité de la plupart des virus.

La méthode que nous avons employée consiste à ultracentrifuger, comparativement et immédiatement après sa mise en suspension, la substance étudiée dans deux milieux physiologiques inactifs, de composition et de concentration moléculaire et ionique identiques, mais de densités différentes, l'un étant une solution physiologique de NaCl dans l'eau distillée (d 1,0052), l'autre une solution au même taux dans l'eau lourde (d 1,1119) (2).

La vitesse d'une particule sphérique de densité σ_p dans un milieu de densité σ_m dans un champ centrifuge $\omega^2 x$ est, d'après la loi de Stokes,

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{2}{9\eta} \cdot r^2 (\sigma_p - \sigma_m)\, \omega^2 x;$$

η, viscosité du milieu; x, distance de la particule à l'axe de rotation; r, rayon de la particule.

Si l'on intègre cette équation pour un déplacement de la particule de x_1 à x_2 pendant un temps t, on a

$$\frac{\log \frac{x_2}{x_1}}{\omega^2 t} = \frac{2r^2}{9\eta} (\sigma_p - \sigma_m),$$

d'où l'on tire

$$\sigma_p = \frac{9\eta}{2\omega^2} \times \frac{1}{r^2} \times \frac{1}{t} \log \frac{x_2}{x_1} + \sigma_m.$$

η, ω et r restant constants, on trouve $\sigma_p = \sigma_m$ quand $\frac{1}{t} \log \frac{x_2}{x_1} = 0$, c'est-à-dire qu'en portant σ_m en abscisse et $\frac{1}{t} \log \frac{x_2}{x_1}$ en ordonnée, on pourra déterminer, par extrapolation, la densité de la particule.

Dans nos essais, le déplacement des particules est apprécié par la mesure des variations de concentration [(3) et (4)]. Le même raisonnement serait applicable à une centrifugation avec observation directe.

Déterminée par cette méthode, la densité du virus vaccinal a été trouvée comprise entre 1,25 et 1,32 (moyenne 1,29).

---

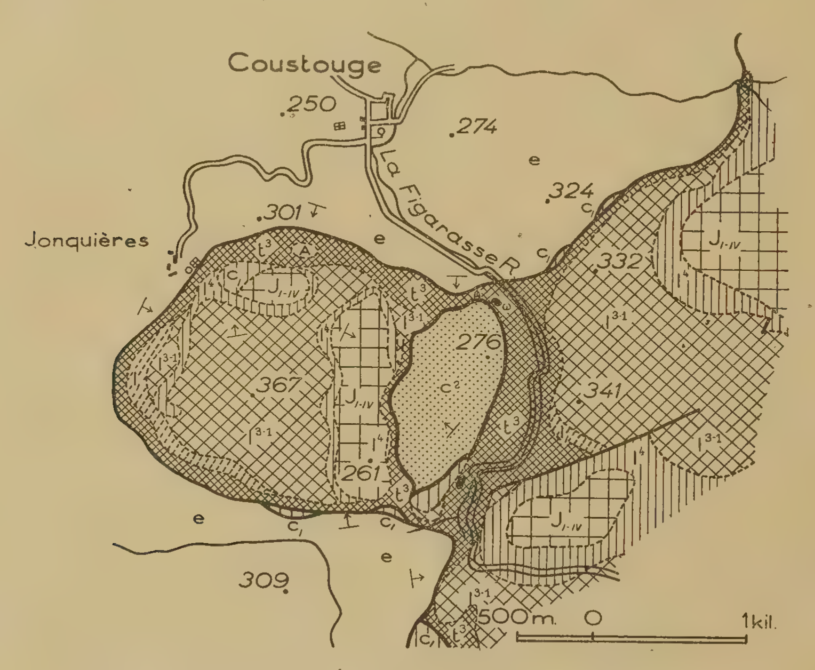
(2) Nos expériences ont été rendues possibles grâce à une donation généreuse de 75g d'eau lourde (à 99 % D^2O) faite en 1937 à notre laboratoire par M. Aubert, alors Directeur Général de la Société Norvégienne de l'Azote et des Forces Hydrauliques.

(3) P. Lépine, *Ann. Inst. Pasteur*, 67, 1941, p. 380; *J. Chim. Phys.*, 39, 1942, p. 1.

(4) P. Lépine, J. Levaditi et J. Giuntini, *Ann. Inst. Pasteur*, 67, 1941, p. 477.

GÉOLOGIE. — *Sur la structure de l'extrémité Sud-Ouest de la nappe des Corbières Orientales*. Note de M. **Louis Barrabé**, présentée par M. Charles Jacob.

L'important chevauchement que j'ai décrit sous le nom de *Nappe des Corbières Orientales*, et qui amène le Trias et le Jurassique en superposition anormale sur le Crétacé ou le Tertiaire, depuis Ornaisons (Ouest de Narbonne) au Nord, jusqu'à Durban au Sud, comporte en son extrémité SW un lambeau avancé, presque isolé, qui atteint Jonquières. Des observations récentes m'ont conduit à modifier (voir la figure) le schéma que j'avais donné de ce lambeau de recouvrement en 1922 [1].



Carte géologique de l'extrémité SW de la nappe des Corbières Orientales.

t^3, marnes à gypse du Keuper: l', Rhétien; l^{3-1}, calcaires du Lias inférieur; l^4, marnes du Lias supérieur; J_{I-IV}, calcaires et dolomies du Jurassique moyen; c, calcaires urgo-aptiens; e, avant-pays éocène; A, éboulis; ω, ophite du Trias.

En premier lieu le lambeau de Jonquières comprend, outre du Lias inférieur et supérieur reposant sur un socle triasique, deux synclinaux de Jurassique moyen dolomitique et calcaire; l'un orienté sensiblement N-S, borde l'affleurement liasique à l'Est, l'autre, plus réduit et orienté W-E, s'étend sur son bord nord. Ce dernier synclinal comporte aussi des calcaires compacts crèmes vraisemblablement aptiens.

D'autre part j'avais admis dans mes Notes antérieures, conformément aux tracés de la feuille de Narbonne au 1/80000, que l'Éocène s'insinuait à l'ouest de la vallée de La Figarasse, au sud de Coustouges, entre la nappe principale

et le lambeau de Jonquières, qui ne semblaient plus réunis que par un isthme étroit de Keuper suivant le bord méridional de la nappe. En réalité une autre bande de marnes à gypse du Keuper relie sans discontinuité le bord nord du lambeau de Jonquières à la nappe (voir la figure).

Le Trias encadre ainsi, entre le lambeau de Jonquières et la nappe proprement dite, un affleurement elliptique long de 1100^m et large de 600^m, constitué surtout par des marnes gris jaunâtre, à l'Ouest, et, à l'Est, par des calcaires gréseux glauconieux formant une longue croupe couverte de broussailles (cote 276). Des grès glauconieux, que j'avais précédemment rapportés au Cénomanien, affleurent aussi localement à l'Ouest en une bande étroite surmontée par le Keuper du Plateau de Jonquières. Vers l'Est ces formations présentent un pendage très redressé, W ou WNW; vers l'Ouest, elles s'enfoncent sous le lambeau de Jonquières. Au Sud une lame de calcaires dolomitiques du Lias et de calcaires aptiens est accolée aux calcaires gréseux glauconieux de la cote 276.

L'âge de ce complexe marno-gréseux n'est vraisemblablement pas éocène, car il n'existe pas de formations glauconieuses dans l'Éocène de la région. D'autre part la découverte de quelques fossiles mal conservés, parmi lesquels *Exogyra* cf. *aquila* dans les calcaires gréseux glauconieux m'a conduit, à rapporter l'ensemble au Crétacé moyen. Toutefois l'Aptien, qui se rencontre plus à l'Est, tant dans la série autochtone que dans la série charriée, se présente avec des faciès bien différents (calcaires urgoniens, calcaires à silex, calcaires marneux et marnes). C'est seulement dans l'Albien de la Clape, des abords de Sigean et de la chaîne de Fontfroide que s'observent des grès et des calcaires gréseux glauconieux présentant des analogies avec ceux de la Figarasse. Ces derniers sont donc probablement albiens, malgré la présence d'une *Exogyra* généralement rapportée à l'Aptien.

L'interprétation tectonique de cet affleurement crétacé présente aussi quelque difficulté. Il est encadré de toutes parts par du Keuper surmonté à l'Est et à l'Ouest par du Jurassique, tandis qu'au Nord et au Sud l'Éocène de l'avant-pays s'enfonce sous l'ensemble.

Cet affleurement crétacé ne peut pas constituer un anticlinal du substratum puisqu'il est superposé à l'Éocène au Nord et au Sud. D'autre part ce Crétacé, très redressé, s'appuie à l'Est sur le Trias de la vallée de La Figarasse. On ne peut donc l'interpréter que comme un synclinal de Crétacé moyen transgressif sur la série jurassique et triasique plissée et érodée de la nappe, mais aucune discordance notable n'est connue dans la région entre le Jurassique et le Crétacé moyen, ou encore comme une « lame de charriage » emballée dans le Trias et à la base de la nappe. C'est cette hypothèse qui paraît la plus vraisemblable; d'autant plus que vers l'Ouest ce complexe crétacé plonge sous le Keuper de la base du lambeau de recouvrement de Jonquières.

Ainsi la nappe des Corbières Orientales aurait arraché à son substratum, au

cours de son avancée vers l'Ouest, une grosse lame d'Albien accompagnée d'une lame de calcaires aptiens et liasiques.

Cette interprétation est d'autant plus vraisemblable qu'au NE d'Albas. un peu plus au Sud, affleure un gros lambeau de calcaires urgo-aptiens, nettement superposé à l'Éocène du substratum et emballé dans le Keuper de la base de la nappe.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Notes sur l'essence absolue de lis* (Lilium candidum *L.*). Note de Mme **Georges Igolen**, née **Saurin**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Malgré la beauté classique de ses fleurs et leur odeur suave, on constate que le lis n'est pas exploité au point de vue de l'essence qu'il peut fournir.

Dès le XVIIIe siècle pourtant, M. Dejean tirait de la fleur de lis une *quintessence* et une eau distillée *très propre à conserver la peau* (1). Plus tard, le lis a été traité par macération dans les corps gras, puis par extraction, au moyen de l'éther de pétrole. Mais d'une part les rendements étaient médiocres, d'autre part l'odeur de la concrète n'a qu'un très lointain rapport avec celle de la fleur. Les constituants, constatent J. R. Naves et G. Mazuyer (2), sont encore inconnus.

Disposant de deux essences absolues de lis d'origine différente, nous avons voulu essayer de combler cette lacune.

Les fleurs de lis (*Lilium candidum* L.), traitées à l'éther de pétrole, donnent, avec un rendement de 2,2 ‰ environ, une concrète brun verdâtre, laquelle fournit, avec un rendement de 35 %, une absolue sous la forme d'un liquide à aspect trouble, à consistance sirupeuse, de couleur brun verdâtre également et dont l'odeur puissante, verte, est peu agréable.

Ces deux absolues, I et II, présentaient les caractères suivants :

	I.	II.
d_{15}	0,9592	0,9423
n_D^{20}	1,4787	1,4861
I. A.	27,16	19,6
I. E: avant acétylation	122,04	115,03
» après »	220,24	–
Indice de carbonyle	18,9	22,4

La codistillation avec du diéthylèneglycol d'après Sabetay (3), sous un vide de 3mm, nous a donné, avec des rendements de 8,2 % (essence I) et de 10,9 %

(1) *Traité raisonné de la distillation*, p. 101.

(2) *Les Parfums naturels*, p. 247.

(3) *Annales de Chimie analytique*, 21, 1939, p. 173.

(essence II), des essences incolores, présentant les constantes suivantes :

	I.	II.
d_{15}	0,9013	0,915
α_D^{20}	+1°28′	+0°55′
n_D^{20}	1,4681	1,4764
I. A.	12,62	–
I. E.	96,80	–

L'essence incolore I a été étudiée en détail.

23^g de cette essence ont été épuisés par 80^g d'une solution aqueuse de soude à 3 %. Après lavage à l'éther de pétrole, cette lessive sodique a été carbonatée et nous a fourni, par épuisement à l'éther, 0^g,2 d'un phénol qui, après séchage sur plaque poreuse, fondait à 36-37°. Par action du dinitro-2.4 chlorobenzène on a obtenu un éther fondant à 93°. C'est celui du *p-crésol* (essai de mélange).

L'essence ainsi privée de phénols (16^g,5) a été saponifiée pendant 2 heures par 100$^{cm^3}$ de potasse alcoolique N/2. L'alcool ayant été chassé, la lessive de saponification a laissé apparaître, par refroidissement, un abondant précipité cristallin, qu'on a essoré et décomposé par l'acide sulfurique étendu. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, l'acide libéré a été obtenu sous formes de belles paillettes nacrées, fondant à 61°. C'est de l'acide *palmitique*, identifié sous la forme de son dérivé *p*-bromophénacylé fondant à 85° (Maquenne), ne donnant pas de dépression par fusion mélangée avec celui de l'acide palmitique pur.

Dans la lessive d'essorage, nous avons identifié deux autres acides, l'*acide acétique* dont le dérivé *p*-bromophénacylé fond à 85° (essai de mélange) et l'*acide cinnamique* fondant à 133° (mélange). On y a retrouvé, en outre, encore un peu d'acide palmitique.

L'essence, décantée après saponification, et ainsi débarrassée des acides, a été entraînée par la vapeur d'eau. Il est à noter que l'odeur du produit entraîné se rapproche beaucoup plus, à ce moment, de l'odeur de la fleur que l'absolue elle-même. Ce produit séché (6^g,5), puis fractionné dans un ballon Vigreux, nous a fourni les fractions suivantes :

	É$_3$.	n_{20}^D.	Poids.
			g
(1)	62-80°	1,4718	1,5
(2)	80-90°	1,4907	2
(3)	au-dessus de 120°	1,4678	1,4

Sur 1^g de la fraction (1), traité par le chlorure de diphénylurée en solution dans la pyridine pure et sèche, nous avons préparé le diphényluréthane. Par cristallisations fractionnées, nous avons isolé deux diphényluréthanes : l'un, fondant à 63-64°, c'est celui du *linalol*, identique à celui que fournit le bois de rose du Brésil (mélange), l'autre fondant à 112°, c'est celui de l'*α-terpinéol* (mélange).

La fraction (2), chauffée avec de la potasse caustique, donne du styrolène. Par action du chlorure d'allophanyle, au sein du benzène, elle donne un allophanate, qui, purifié par l'alcool bouillant, fond à 197°. C'est celui de l'*alcool phényléthylique primaire* (mélange).

En résumé, nous avons pu identifier, dans l'essence absolue de lis, du *p*-crésol, du linalol, de l'α-terpinéol, de l'alcool phényléthylique primaire, estérifiés par les acides acétique, palmitique et cinnamique.

Et il est remarquable de constater que les parfumeurs ont pu reproduire, il

y a longtemps déjà, l'odeur de la fleur de lis par des mélanges judicieux, où dominent très souvent les cinnamates de lynalyle et de terpényle. On voit, par ce qui précède, que ces composants se trouvent certainement dans la fleur.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Présence d'un thioiminazol dans le sérum sanguin.* Note de MM. **Camille Lefèvre** et **Maurice Rangier**, présentée par M. Marc Tiffeneau.

L'étude de la répartition du soufre organique a été faite, d'une part, sur les protéines coagulées par l'acide trichloracétique et, d'autre part, sur le sérum déprotéiné obtenu par filtration. Les différentes formes de cet élément ont été séparées et dosées, dans les deux cas, par une méthode que nous avons utilisée pour l'urine, et basée sur la solubilité des composés plombiques sulfurés avant et après oxydation par l'eau de brome ([1]). Avant d'effectuer les séparations et les dosages, les deux fractions ont été soumises à une hydrolyse ménagée, par l'acide chlorhydrique, pour obtenir des chaînes peptidiques analogues à celles que l'on rencontre dans l'urine. Les résultats obtenus, en partant de 300^l de sérum de cheval, conduisent aux pourcentages suivants par rapport au soufre organique total :

Forme du soufre.	Protéines.	Sérum déprotéiné.
S cystéinique	48	44
» méthionique	37	35
» sulfonique	0	7
» non dosé	15	14
» organique total	100	100

Nous avons cherché à déterminer la nature du soufre non dosé et nous avons constaté que les chiffres obtenus, soit 15 et 14 % du soufre organique total, sont très voisins de ceux fournis par le dosage de l'acide sulfurique produit par l'action de l'eau de brome, à froid, sur les hydrolysats initiaux. Nos tentatives d'isolement n'ont donné aucun résultat satisfaisant.

Or, dans une étude antérieure ([2]) relative à l'action des oxydants sur les corps organiques soufrés, nous avions constaté que l'eau de brome à froid donne des dérivés sulfoniques avec la cystine et la cystéine, des sulfones avec les substances dans lesquelles le soufre est uni à deux atomes de carbone (méthionine) et fournit quantitativemeut de l'acide sulfurique avec les thiocyanates (sulfocyanures) et la thiourée.

Nous avons cherché à caractériser les thiocyanates en opérant directement

([1]) C. Lefèvre et M. Rangier, *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 8e série, **27**, 1938, pp. 154 et 204.

([2]) C. Lefèvre et P. Desgrez, *ibid.*, 9e série, **1**, 1940-1941, p. 341.

sur le sérum sanguin total, mais nos résultats ont été négatifs. Deux séries de substances pouvaient être envisagées comme entrant dans la constitution du non dosé, celles qui se rattachent à l'isothiazol et au thioiminazol dont les formules sont

HC═══CH
HC   S
  N
(Isothiazol).

   N ── CH
HS—C<   ‖
   NH ── CH
(Thioiminazol).

L'aminoisothiazol donne, en effet, de l'acide sulfurique par l'eau de brome, ainsi que le thioiminazol que nous avons préparé de la façon suivante :

On dissout la thiourée (une molécule) dans une solution à 40 % de formaldéhyde (deux molécules), et on laisse en contact à froid sous une cloche à vide sulfurique; au bout d'un certain temps, on voit apparaître de petits cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. La composition centésimale donnée par l'analyse élémentaire correspond à celle du thioiminazol aussi bien qu'à celle de l'aminoisothiazol, mais la détermination du poids moléculaire est impossible en raison de la facilité avec laquelle la substance se polymérise.

Par oxydation ménagée avec de l'acide azotique, on obtient un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique. D'autre part, le soufre n'est pas inclus dans un cycle, car si l'on hydrolyse légèrement cette substance par l'acide chlorhydrique, après neutralisation par la soude et addition de chlorure mercurique, on obtient un précipité noir de sulfure de mercure. Le dosage du soufre du précipité obtenu s'effectue par sa transformation en acide sulfurique sous l'action de l'eau régale et du chlorate de sodium; il correspond au soufre oxydable par l'eau de brome. L'aminoisothiazol ne donne aucun précipité dans les conditions de l'expérience.

On peut donc écrire la réaction

$$HS{-}C{\lesssim}^{NH}_{NH^2} + \begin{matrix} H{-}C{\lesssim}^{O}_{H} \\ H{-}C{\lesssim}^{H}_{O} \end{matrix} = 2H^2O + HS{-}C{\lesssim}^{N\,-\,CH}_{NH\,-\,CH}$$

(Thioiminazol ou glyoxamine).

Si, après avoir neutralisé, par la soude, les hydrolysats des deux fractions, protéines et sérum déprotéiné, on ajoute du chlorure mercurique, le précipité de sulfure de mercure, après lavage à l'acide chlorhydrique, contient une proportion de soufre qui correspond à celle des dosages effectués avec l'eau de brome.

Nous sommes ainsi amenés à conclure que les peptides et les protéines du sérum sanguin renferment une ou des substances dérivées du thioiminazol dont le soufre représente environ 12 % du soufre organique total. Leur constitution chimique serait très voisine, sinon identique, à celle de la thiohistidine, découverte dans les globules sanguins par Newton, Benedict et Dakin ([3]).

([3]) *Journ. Biol. Chem.*, 17, 1927, p. 267.

En rapprochant les expériences de Bruylants [1], obtention de sulfocyanure en partant de la sérumalbumine, des résultats de nos expériences, on conçoit un mode de formation possible du sulfocyanure salivaire en partant du noyau thioiminazolique des protéines et des peptides du sérum sanguin. En effet, la thiourée, qui entre dans le cycle, est isomère du sulfocyanure d'ammonium.

A 15h40m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h20m.

L. B.

---

(1) *Bull. Acad. Méd.*, 21, 1888, p. 147.

ERRATA.

(Séance du 16 mars 1942.)

Note de MM. *Aimé Cotton* et *Roger Servant*, Dispersion rotatoire magnétique de liquides diamagnétiques à l'intérieur d'une bande d'absorption (bande cétonique ultraviolette) :

Page 514, ligne 24, *au lieu de* la dérivée $d\alpha/dx$, *lire* la dérivée $d\alpha/d\lambda$; ligne 33, *au lieu de* représentait, *lire* présentait; dernière ligne, *au lieu de* questions magnéto-optiques, *lire* questions de magnétooptique.

Page 515, ligne 3, *au lieu de* les auteurs, *lire* ces auteurs.

Page 516, ligne 3, *au lieu de* un degré, *lire* un demi degré; ligne 7, *au lieu de* les deux diamagnétiques, *lire* les deux liquides diamagnétiques.